



# 2  
BT  
5-20-02

PATENT  
ATTORNEY DOCKET NO.: 054160-5059

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of: )

Hideki OZAWA, et al. )

Application No.: 10/059,347 )

Group Art Unit: 1752

Filed: January 31, 2002 )

Examiner: Unassigned

For: WATER-SOLUBLE POLYIMIDE )  
PRECURSOR, AQUEOUS POLYIMIDE )  
PRECURSOR SOLUTION, POLYIMIDE, )  
IMPREGNATED MATERIAL WITH )  
POLYIMIDE BINDER, AND LAMINATE )

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

**CLAIM FOR PRIORITY**

Under the provisions of 35 U.S.C. §119, Applicants' hereby claim the benefit of the filing date of **Japan** Patent Application Nos. 1.) 2001-027780 filed February 5, 2001, 2.) 2001-385181 filed December 18, 2001 for the above-identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is a certified copy of the Japan application.

RECEIVED  
MAY 16 2002  
TC 1700

Respectfully submitted,

**MORGAN, LEWIS & BOCKIUS LLP**

*Lynn E. Eccleston*

Lynn E. Eccleston  
Reg. No. 35,861

Dated: May 14, 2002

**MORGAN, LEWIS & BOCKIUS LLP**  
1111 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20004  
(202)739-3000



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-027780

[ST.10/C]:

[JP2001-027780]

出 願 人

Applicant(s):

宇部興産株式会社

RECEIVED  
MAY 16 2002  
TC 1700

2002年 2月12日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2002-3006518

【書類名】 特許願

【整理番号】 MSP0102-01

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 73/10

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社  
                        高分子研究所内

    【氏名】 小沢 秀生

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社  
                        高分子研究所内

    【氏名】 青木 文雄

【特許出願人】

    【識別番号】 000000206

    【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

    【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012254

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水溶性ポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体水溶液、その製法およびポリイミド

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなるポリイミド前駆体と、該ポリイミド前駆体のカルボキシル基の 0.7 倍モル当量以上の 1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は 1-メチル-2-エチルイミダゾールとを反応させた後、混合物から分離取得してなる粉末状の水溶性ポリイミド前駆体。

【請求項 2】 ポリイミドが、X線解析により非結晶性である請求項 1 に記載の水溶性ポリイミド前駆体。

【請求項 3】 テトラカルボン酸成分が、50%以上の 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分を含有してなる請求項 1 に記載の水溶性ポリイミド前駆体。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の水溶性ポリイミド前駆体を水に溶解してなるポリイミド前駆体溶液。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の水溶性ポリイミド前駆体を水に溶解するポリイミド前駆体溶液の製法。

【請求項 6】 水溶性ケトン又は場合により水溶性ケトンを含むアミド系溶媒中でテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを反応させて得られるポリイミド前駆体を、該ポリイミド前駆体のカルボキシル基の 0.2 倍モル当量以上の 1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は 1-メチル-2-エチルイミダゾールと反応させた後、分離取得したポリイミド前駆体粉末とこのポリイミド前駆体のカルボキシル基の 0.7 倍モル当量以上（合計量として）の 1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は 1-メチル-2-エチルイミダゾールと水とを均一に混合する水溶性ポリイミド前駆体の製法。

【請求項 7】 水溶性ポリイミド前駆体を加熱イミド化してなり、該水溶性ポリイミド前駆体を与えるテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを同じ組成で反応させて得られる非水溶性ポリイミド前駆体を加熱イミド化してなるポリイ

ミドと同等の耐熱性を有するポリイミド。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水溶性ポリイミド前駆体を加熱イミド化してなるポリイミド。

【請求項 9】 請求項 4 に記載のポリイミド前駆体溶液を加熱乾燥、イミド化してなるポリイミド。

【請求項 1 0】 ポリイミドが、熱融着性を有する請求項 8 あるいは 9 に記載のポリイミド。

【請求項 1 1】 有機あるいは無機繊維製の織物あるいは不織布の結合剤として使用されている請求項 1 0 記載のポリイミド。

# 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

### 【発明の属する技術分野】

この発明は、水溶性ポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体水溶液、その製法およびポリイミドに関し、特に高いレベルの耐熱性を保持しているとともに、引張り強度が大きく、伸びの大きいポリイミド成形体を与える水溶性ポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体水溶液、その製法およびポリイミドに関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

### 【従来の技術】

一般に、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの反応から得られるポリイミドは耐熱性、機械的強度、電気特性、耐溶剤性に優れるため、電気電子産業分野に広く用いられている。しかし、多くの全芳香族ポリイミドは一般に有機溶媒への溶解性が悪いので、通常は前駆体であるポリアミック酸の有機溶媒溶液を塗布し、高温加熱により脱水閉環させることでポリイミド成形体としている。そのため、作業環境の点において必ずしも有利とはいえず、用途が限定されている。

また、有機溶媒を使用しないポリイミド成形体としては、ピロメリット酸成分と 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとから得られるピロメリット酸系ポリイミド粉末から成形した成形体が幅広く使用されている。

しかし、ポリイミド粉末は、溶解できる適当な溶媒がないため成形体の製法上

および加工性の点から用途が限定されている。

【0003】

このため、水溶性ポリイミド前駆体粉末及びポリイミド前駆体水溶液が提案された。

この水溶性ポリイミド前駆体粉末及びポリイミド前駆体水溶液については、例えば、特公平3-15659号公報に2, 3, 5-トリカルボキシーシクロペンチル酢酸系ポリイミド前駆体をアミド系溶媒中で合成し、トリエチルアミンやジエチルアミンなどと反応させて水溶性ポリイミドを得た例が記載されている。

【0004】

また、特開平8-3445号公報、特開平8-59832号公報、特開平8-291252号公報などに、ポリイミド前駆体にアミノアルコール系アミン化合物を反応させて水溶性ポリイミド前駆体を得た例が記載されている。

【0005】

しかし、前記の特公平3-15659号公報に記載の水溶性ポリイミド前駆体は、化学構造が特殊であり性能上及び用途に限界がある。

また、前記の特開平8-3445号公報、特開平8-59832号公報、特開平8-291252号公報に記載の水溶性ポリイミド前駆体は、成形体であるポリイミドフィルムが一般的な極性有機溶媒を使用したポリイミド前駆体から得られるポリイミドフィルムと比較して、耐熱性（特に熱分解温度）、機械的特性（特に伸び）が低く用途に限界がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、この発明の目的は、芳香族ポリイミドにも適用できてしかも耐熱性（特に熱分解温度）、機械的特性（特に伸び）の低下の少ない水溶性ポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体水溶液、その製法およびポリイミドを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち、この発明は、テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからな

るポリイミド前駆体と、該ポリイミド前駆体のカルボキシル基の 0.7 倍モル当量以上の 1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は 1-メチル-2-エチルイミダゾールとを反応させた後、混合物から分離取得してなる粉末状の水溶性ポリイミド前駆体に関する。

また、この発明は、前記の水溶性ポリイミド前駆体を水に溶解してなるポリイミド前駆体溶液に関する。

さらに、この発明は、前記の水溶性ポリイミド前駆体を水に溶解するポリイミド前駆体溶液の製法に関する。

#### 【0008】

さらに、この発明は、水溶性ケトン又は場合により水溶性ケトンを含むアミド系溶媒中でテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを反応させて得られるポリイミド前駆体を、該ポリイミド前駆体のカルボキシル基の 0.2 倍モル当量以上の 1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は 1-メチル-2-エチルイミダゾールと反応させた後、分離取得したポリイミド前駆体粉末とこのポリイミド前駆体のカルボキシル基の 0.7 倍モル当量以上（合計量として）の 1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は 1-メチル-2-エチルイミダゾールと水とを均一に混合する水溶性ポリイミド前駆体の製法に関する。

#### 【0009】

さらに、この発明は、前記の水溶性ポリイミド前駆体を加熱イミド化してなり、該水溶性ポリイミド前駆体を与える芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との同一組成で反応させて得られる非水溶性ポリイミド前駆体を加熱イミド化してなるポリイミドと同等の耐熱性を有するポリイミドに関する。

#### 【0010】

#### 【発明の実施の形態】

以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

- 1) ポリイミドが、X線解析により非結晶性である前記の水溶性ポリイミド前駆体。
- 2) テトラカルボン酸成分が、50%以上の 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分を含有してなる前記の水溶性ポリイミド前駆体。



3) ポリイミドが、熱融着性を有する前記のポリイミド。

4) 有機あるいは無機繊維製の織物あるいは不織布の結合剤として使用されている前記のポリイミド。

#### 【0011】

この発明においては、ポリイミドのテトラカルボン酸成分として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパンの二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタンの二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテルの二無水物を使用することができる。ポリイミドの用途によっては前記芳香族テトラカルボン酸成分の一部あるいは全部を脂環式テトラカルボン酸成分で置き換えてもよい。

#### 【0012】

また、芳香族ジアミン成分として、任意の芳香族ジアミン、例えばパラフェニレンジアミン(p-フェニレンジアミン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンが挙げられるが、好適には1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを使用することができる。ポリイミドの用途によっては前記芳香族ジアミンの一部を脂環式ジアミン、ジアミノポリシロキサンで置き換えてもよい。

#### 【0013】

この発明において、粉末状の水溶性ポリイミド前駆体は、好適には水溶性ケト



ン又は場合により水溶性ケトンを含むアミド系溶媒中で、ポリイミド前駆体の濃度が0.1～30重量%程度となるように各成分を加えてテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを0～40℃で30分～24時間程度反応させて得られるポリイミド前駆体を、該ポリイミド前駆体のカルボキシル基の0.7倍モル当量以上の1,2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールと反応させた後、反応混合物から、析出物を濾集する方法や貧溶媒により析出させた析出物を濾集し、必要であれば100℃以下の温度で乾燥する方法により得ることができる。

## 【0014】

この発明において、ポリイミド前駆体の水溶液は、前記の水溶性ポリイミド前駆体の濃度が0.1～30重量%程度となるように水に加えて均一に溶解させることによって、得ることができる。

## 【0015】

また、この発明において、ポリイミド前駆体の水溶液は、好適には水溶性ケトン又は場合により水溶性ケトンを含むアミド系溶媒中で、ポリイミド前駆体の濃度が0.1～30重量%程度となるように各成分を加えてテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを0～40℃で30分～24時間程度反応させて得られるポリイミド前駆体を、該ポリイミド前駆体のカルボキシル基の0.2倍モル当量以上の1,2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールと反応させた後、反応混合物から、析出物を濾集する方法や有機系貧溶媒、例えばアセトンなどにより析出させた析出物を濾集し、ポリイミド前駆体を粉末とし、100℃以下の温度で乾燥し、水にこの粉末と更にポリイミド前駆体のカルボキシル基の0.7倍モル当量以上（合計量）、好ましくは0.9倍モル当量以上（合計量）の1,2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールとを添加し、均一に混合することによって得ることができる。1,2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールは予め水に添加しておいてもよい。

前記のポリイミド前駆体水溶液は粘度（30℃）が0.2～800ポイズ程度であることが好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

前記のアミド系溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタムが挙げられ、特にN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミドが好適に使用される。

## 【 0 0 1 7 】

また、前記の水溶性ケトン類としては、アセトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

## 【 0 0 1 8 】

この発明においては、テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの反応時、好適には反応後にポリイミド前駆体（ポリアミック酸）と1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールとを共在させて反応させ、反応混合物からポリイミド前駆体の粉末状物を分離することが好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

前記の1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールの量は、反応混合液からポリイミド前駆体を粉末状物として分離する場合にはポリイミド前駆体のカルボキシル基の0. 2倍モル当量以上の量であることが必要である。前記の割合より少ない量では、ポリイミド前駆体がタール化してしまい反応混合物からポリイミド前駆体を粉末として得ることができない。

また、ポリイミド前駆体の水溶液とする場合には、ポリイミド前駆体のカルボキシル基の0. 7倍モル当量以上（合計）の量であることが必要である。前記の割合より少ない量では、ポリイミド前駆体の均一な水溶液を得ることができない。

## 【 0 0 2 0 】

この発明のポリイミド前駆体水溶液からポリイミド成形体を得る方法としては、例えば次の方法を挙げることができる。

例えば、ポリイミド前駆体水溶液を基板に厚み5～600  $\mu$ mに塗布し100～450℃程度の温度で5～120分間程度加熱して厚み1～100  $\mu$ mのポリ

イミド膜を形成することができる。

#### 【 0 0 2 1 】

また、ポリイミド前駆体水溶液と人造ダイヤモンド、シリカ、マイカ、カオリン、窒化ほう素、酸化アルミニウム、酸化鉄、グラファイト、硫化モリブデン、硫化鉄などの無機粒子状充填剤、炭素繊維、ガラス繊維や炭化珪素繊維などの無機繊維、ケブラーなどの芳香族ポリアミド繊維や芳香族ポリイミド繊維などの耐熱性有機繊維（好適にはこれらの積層体）とを混合し、100～450℃程度の温度で5～120分間加熱して乾燥・イミド化し（好適にはポリイミドのガラス転移温度以上の温度、特にポリイミドのガラス転移温度より約20℃以上の温度で熱圧縮成形して）補強ポリイミド成形体を形成することができる。この補強ポリイミド成形体を製造する場合、ポリイミド前駆体の濃度が0.1～100重量%程度であることが好ましい。また、補強材の添加は、内部添加、外部添加のいずれの方法で配合したものでよい。

#### 【 0 0 2 2 】

特に、前記の有機あるいは無機繊維製の織物あるいは不織布の結合剤として使用すると好適である。この結合剤として使用する場合、ポリイミド前駆体の濃度は0.1～100重量%程度であることが好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

この発明によって得られるポリイミドは、通常の有機極性溶媒を使用するポリイミド前駆体溶液から得られるポリイミド（有機溶媒溶液系ポリイミド）およびポリイミド膜の耐熱性、機械的特性等をほとんど低下させることがなく（熱分解温度は有機溶媒溶液系ポリイミドの熱分解温度より5℃以上低くなく同等以上、引張り破断強度は有機溶媒溶液系ポリイミド膜の値の85%以上で、伸びは有機溶媒溶液系ポリイミド膜の値の50%程度以上である。）、ポリイミド前駆体水溶液によって良好な成形加工性、高生産が達成される。

また、この発明のポリイミドは、好適には熱分解温度が500℃以上で、ポリイミド膜が約950 kg/cm<sup>2</sup>以上の引張り破断強度、20%以上、特に20～150%の破断伸びを示す。また、この発明のポリイミドは、好適にはガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が190～275℃である。

## 【 0 0 2 4 】

## 【実施例】

以下、この発明の実施例を示す。

以下の各例において、ポリイミド前駆体溶液の粘度は 3 0 °C で東京計器社製 E 型粘度計によって測定した。

ポリイミドの熱分解温度はセイコーインスツルメント社製 S S C 5 2 0 0 T G A 3 2 0 によって、窒素中 1 0 °C / 分で昇温し重量減少を測定し、重量減が 3 % に達したときの温度を熱分解温度として求めた値である。

ポリイミドのガラス転移温度 (T g) はセイコーインスツルメント社製 S S C 5 2 0 0 D S C 3 2 0 C によって、窒素中 2 0 °C / 分の昇温し示差熱を測定して求めた値である。

ポリイミドの X 線解析により非結晶性を確認した。

## 【 0 0 2 5 】

ポリイミドフィルム (膜) の引張り破断強度および破断伸びは、A S T M D 8 8 2 に従ってオリエンテック社製 T E N S I L O N A R 6 0 0 0 シリーズ万能引張り試験機 U T M - I I - 2 0 によって、チャック間 3 0 m m および引張り速度 2 m m / 分で測定した。

## 【 0 0 2 6 】

また、以下の記載において、各略号は次の化合物を意味する。

a - B P D A : 2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

s - B P D A : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

O D P A : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

T P E - R : 1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン

A P B : 1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン

## 【 0 0 2 7 】

D M Z : 1, 2 - ジメチルイミダゾール

1 M 2 E Z : 1 - メチル - 2 - エチルイミダゾール

2 M Z : 2 - メチルイミダゾール

4 E 2 M Z : 4 - エチル - 2 - メチルイミダゾール

N M P : N - メチル - 2 - ピロリドン

D M A c : N , N - ジメチルアセトアミド

# 【 0 0 2 8 】

## 実施例 1

T P E - R 2 9 . 2 3 g ( 0 . 1 m o l ) と D M A c 2 3 4 . 6 0 g とを、攪拌機、還流冷却器（水分分離器付き）、温度計、窒素導入管を備えた 1 0 0 0 m l の 4 口セパラブルフラスコに、室温において添加し、その混合液に窒素ガス流通下攪拌しながら、a - B P D A 2 9 . 4 2 g ( 0 . 1 m o l ) を添加し、2 時間反応させポリイミド前駆体溶液を得た。

そして、この溶液を D M A c 2 9 3 . 2 5 g で希釈し 3 0 ° C において 1 . 5 ポイズとした。この溶液に D M Z 5 . 8 7 g ( 0 . 0 6 m o l ) を添加し、この溶液をホモジナイザー（ヤマト科学株式会社製オムニミキサー L T）を備えたアセトン（6 . 5 L）に徐々に加えポリイミド前駆体粉末を析出させた。この懸濁液を濾過し、アセトン洗浄し、4 0 ° C で 1 0 時間真空乾燥して、6 3 . 4 2 g のポリイミド前駆体の粉末を得た。

# 【 0 0 2 9 】

このポリイミド前駆体粉末 3 g に対して、水 2 6 . 1 0 g および D M Z 0 . 9 g ( 0 . 0 0 9 4 m o l ) を加え、6 0 ° C で攪拌しながら 2 時間で溶解し均一液とした後、加圧下 7 μ m のフィルターで濾過し、ポリイミド前駆体水溶液を得た。

この水溶液をガラス基板上に塗布し、空気中において 6 0 ° C で 1 0 分間、1 0 0 ° C で 1 0 分間、1 5 0 ° C で 1 0 分間、1 8 0 ° C で 1 0 分間、2 1 0 ° C で 1 0 分間、3 0 0 ° C で 1 0 分間加熱処理して、ポリイミド膜を得た。

このポリイミド膜をガラス基板上から剥がし、熱的物性および機械的物性を測定した。良好な熱的特性および機械的特性を示した。結果をまとめて表 1 に示す。

# 【 0 0 3 0 】

## 実施例 2



a-BPDA 29.42 g (0.1 mol) とアセトン 637.86 g とを、攪拌機、還流冷却器（水分分離器付き）、温度計、窒素導入管を備えた 2000 ml の 4 口セパラブルフラスコに、室温において添加し溶解した後、TPER 29.23 g (0.1 mol) をアセトン 200 g に溶解した溶液を 1 分間で加え、2 時間反応させポリイミド前駆体の析出を完結させた。その後、この懸濁液に DMZ 5.87 g (0.06 mol) を添加し、さらに 1 時間攪拌を行った。そして、この懸濁液を濾過し、アセトン洗浄し、40℃で 10 時間真空乾燥して、63.16 g のポリイミド前駆体の粉末を得た。

このポリイミド前駆体粉末 3 g に、水 18.1 g および DMZ 0.6 g (0.0062 mol) を加え、実施例 1 と同様にして、ポリイミド前駆体水溶液およびポリイミド膜を得た。

このポリイミド膜は、良好な熱的特性および機械的特性を示した。結果をまとめて表 1 に示す。

#### 【0031】

##### 実施例 3

実施例 2 におけるアセトン溶液から分離したポリイミド前駆体粉末 3 g に、水 15.8 g および DMZ 1.2 g (0.012 mol) を加えた後、実施例 2 と同様にして、ポリイミド前駆体水溶液およびポリイミド膜を得た。

このポリイミド膜は、良好な熱的特性および機械的特性を示した。結果をまとめて表 1 に示す。

#### 【0032】

##### 実施例 4

DMZ に代えて 1M2EZ を使用した他は実施例 1 と同様に反応させて、ポリイミド前駆体粉末 63.62 g を得た。

このポリイミド前駆体粉末 3 g に、水 16.8 g および 1M2EZ 1.03 g (0.0094 mol) を加え、実施例 1 と同様にして、ポリイミド前駆体水溶液およびポリイミド膜を得た。

このポリイミド膜は、良好な熱的特性および機械的特性を示した。結果をまとめて表 1 に示す。



## 【 0 0 3 3 】

## 実施例 5

テトラカルボン酸二無水物として O D P A を使用し、アセトン中 O D P A と T P E - R との反応を懸濁状態で行った他は実施例 2 と同様に反応させて、ポリイミド前駆体粉末 6 0 . 0 0 g を得た。

このポリイミド前駆体粉末 2 g に、水 1 9 . 6 g および DMZ 0 . 6 4 g ( 0 . 0 0 6 7 m o l ) を加え、実施例 1 と同様にして、ポリイミド前駆体水溶液およびポリイミド膜を得た。

このポリイミド膜は、良好な熱的特性および機械的特性を示した。結果をまとめて表 1 に示す。

## 【 0 0 3 4 】

## 実施例 6

テトラカルボン酸二無水物として s - B P D A および芳香族ジアミンとして A P B を使用した他は実施例 1 と同様に反応させて、ポリイミド前駆体粉末 5 2 . 2 6 g を得た。

このポリイミド前駆体粉末 3 g に、水 1 9 . 2 g および DMZ 0 . 9 0 g ( 0 . 0 0 9 4 m o l ) を加え、実施例 1 と同様にして、ポリイミド前駆体水溶液およびポリイミド膜を得た。

このポリイミド膜は、良好な熱的特性および機械的特性を示した。結果をまとめて表 1 に示す。

各実施例 1 ～ 6 で得られたポリイミドは、X線解析により非結晶性であることが確認された。

## 【 0 0 3 5 】

## 比較例 1

実施例 2 で合成したポリイミド前駆体粉末 3 g に、水 1 6 . 2 g および 2 M Z 0 . 7 7 g ( 0 . 0 0 9 4 m o l ) を加えたが、ポリイミド前駆体粉末は溶解しなかった。

## 【 0 0 3 6 】

## 比較例 2

実施例 2 で合成したポリイミド前駆体粉末 3 g に、水 1 6 . 2 g および 4 E 2 M Z 1 . 0 4 g ( 0 . 0 0 9 4 m o l ) を加えたが、ポリイミド前駆体粉末は溶解しなかった。

## 【 0 0 3 7 】

## 比較例 3

D M Z に代えてジエタノールアミンを使用した他は実施例 1 と同様に反応させて、ポリイミド前駆体粉末 5 6 . 3 2 g を得た。

このポリイミド前駆体粉末 3 g に、水 1 6 . 0 g およびジエタノールアミン 0 . 9 9 g ( 0 . 0 0 9 4 m o l ) を加え、実施例 1 と同様にして、ポリイミド前駆体水溶液およびポリイミド膜を得た。

このポリイミド膜は、不十分な熱的特性および機械的特性を示した。結果をまとめて表 1 に示す。

## 【 0 0 3 8 】

## 比較例 4

D M Z に代えてトリエタノールアミンを使用した他は実施例 1 と同様に反応させて、ポリイミド前駆体粉末 6 0 . 6 5 g を得た。

このポリイミド前駆体粉末 3 g に、水 1 5 . 6 g およびトリエタノールアミン 1 . 4 0 g ( 0 . 0 0 9 4 m o l ) を加え、実施例 1 と同様にして、ポリイミド前駆体水溶液およびポリイミド膜を得た。

このポリイミド膜は、不十分な熱的特性および機械的特性を示した。結果をまとめて表 1 に示す。

## 【 0 0 3 9 】

## 比較例 5

D M Z に代えて N - メチルジエタノールアミンを使用した他は実施例 2 と同様に反応させて、ポリイミド前駆体粉末 5 9 . 3 0 g を得た。

このポリイミド前駆体粉末 3 g に、水 1 5 . 9 g および N - メチルジエタノールアミン 1 . 1 2 g ( 0 . 0 0 9 4 m o l ) を加え、実施例 1 と同様にして、ポリイミド前駆体水溶液およびポリイミド膜を得た。

このポリイミド膜は、不十分な熱的特性および機械的特性を示した。

結果をまとめて表 1 に示す。

【 0 0 4 0 】

#### 比較例 6

DMZ に代えて 3 - ジエチルアミノ - 1 - プロパノールを使用した他は実施例 2 と同様に反応させて、ポリイミド前駆体粉末 5 9 . 8 1 g を得た。

このポリイミド前駆体粉末 3 g に、水 1 5 . 8 g および 3 - ジエチルアミノ - 1 - プロパノール 1 . 2 3 g ( 0 . 0 0 9 4 m o l ) を加え、実施例 1 と同様に  
して、ポリイミド前駆体水溶液およびポリイミド膜を得た。

このポリイミド膜は、不十分な熱的特性および機械的特性を示した。

結果をまとめて表 1 に示す。

【 0 0 4 1 】

【表 1】

表 1

	溶液粘度 (ポイズ)	フィルムの厚み ( $\mu$ m)	熱分解温度 ( $^{\circ}$ C)	ガラス点移転温度 ( $^{\circ}$ C)	引張り破断強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸び (%)
実施例 1	94	14	525	257	969	70
実施例 2	500	14	532	258	971	61
実施例 3	92	14	525	259	1004	86
実施例 4	0.7	14	526	256	1012	35
実施例 5	5.7	10	524	216	1250	83
実施例 6	56	10	524	208	1361	89
比較例 3	0.1	16	492	234	1005	9
比較例 4	0.1	16	484	245	1020	12
比較例 5	—	10	475	251	970	12
比較例 6	—	15	495	236	923	5

【 0 0 4 2 】

比較のために、DMA c 中で重合して得られたポリイミド前駆体溶液から、加熱して乾燥、イミド化した他は実施例 1、5 または 6 と同様にして得られたポリイミドの物性を次に示す。

a - B P D A / T P E - R :

熱分解温度 5 2 0 °C

引張り破断強度 1 0 0 0 k g / c m <sup>2</sup>、破断伸び 6 4 %

ODPA / TPE-R :

熱分解温度 5 1 7 °C

引張り破断強度 1 4 5 0 k g / c m <sup>2</sup>、破断伸び 8 5 %

s-BPDA / APB :

熱分解温度 5 0 6 °C

引張り破断強度 1 3 9 0 k g / c m <sup>2</sup>、破断伸び 9 1 %

【 0 0 4 3 】

#### 実施例 7

各成分 : a-BPDA、アセトン及びTPE-Rの量を半分とし、反応後のポリイミド前駆体溶液に添加するDMZの量 ( 0 . 2 m o l ) を、ポリイミド前駆体のカルボキシル基の 4 倍モル当量にした他は実施例 2 と同様にして、 3 9 . 4 8 g のポリイミド前駆体粉末を得た。

この水溶性ポリイミド前駆体粉末 3 g に水 1 7 g を加え室温で 1 時間攪拌したところ、均一なポリイミド前駆体水溶液が得られた。

このポリイミド前駆体水溶液から得たポリイミド膜は実施例 2 のものと同等であった。

【 0 0 4 4 】

#### 実施例 8

全芳香族ポリアミドの短繊維 ( 6 m m ) を約 0 . 0 0 2 5 重量%になるように水に分散し、この分散物を少量ずつ掬い 8 0 m m <sup>φ</sup> の篩 ( 目の開き 1 . 7 0 m m ) に流し込む操作を繰り返して均一な積層体を得、篩から剥がし 1 3 0 °C で 1 時間乾燥して、全芳香族ポリアミドの短繊維積層体を得た。

この積層体に、実施例 1 で得られたポリイミド前駆体水溶液を更に水 6 1 g で希釈した水溶液を含浸させ、水溶液を絞り出した後、空気中において 1 0 0 °C で 3 分間、 1 5 0 °C で 3 分間、 1 8 0 °C で 3 分間、 2 1 0 °C で 3 分間、 2 8 5 °C で 3 分間熱処理し、さらに圧縮成形機 ( 株式会社神藤金属工業所製 Y S P - 1 0 ) を用いてプレス温度 3 2 0 °C、プレス圧力 5 0 k g / c m <sup>2</sup> で 1 分間熱圧着を行

った。

得られた積層体は、ポリイミドを3重量%含有し目付け重量が $33\text{ g/m}^2$ で、引張り強度が $280\text{ g/mm}^2$ であった。一方、ポリイミドを含有しない積層体は目付け重量が $40\text{ g/m}^2$ で、引張り強度は検出感度以下であった。

【0045】

#### 実施例9

全芳香族ポリアミドの短繊維（6mm）に代えて全芳香族ポリアミドのフィブリル化した短繊維（2mm）を使用した他は実施例8と同様に実施して、積層体を得た。

得られた積層体は、ポリイミドを4重量%含有し目付け重量が $50\text{ g/m}^2$ で、引張り強度が $1600\text{ g/mm}^2$ であった。一方、ポリイミドを含有しない積層体は目付け重量が $43\text{ g/m}^2$ で、引張り強度は $320\text{ g/mm}^2$ であった。

【0046】

#### 【発明の効果】

この発明は以上詳述したような構成を有しているため、下記のような効果を奏する。

この発明によれば、ポリイミド成形体の耐熱性、機械的特性をほとんど低下させることなく、水溶性の粉末状ポリイミド前駆体を得ることができる。

またこの発明によって得られるポリイミド前駆体水溶液は、良好な特性を示すポリイミド成形体を与え、良好な作業性を有している。

【0047】

さらに、この発明の方法によれば、良好な特性を示すポリイミド成形体を与えるポリイミド前駆体水溶液を容易に得ることができる。

しかも、この発明によって得られるポリイミド成形体は、良好な耐熱性、引張り強度、伸びを有している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 芳香族ポリイミドにも適用できてしかも耐熱性（特に熱分解温度）、機械的特性（特に引張り強度、伸び）の低下の少ない水溶性ポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体水溶液、その製法およびポリイミドを提供する。

【解決手段】 テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなるポリイミド前駆体と、該ポリイミド前駆体のカルボキシル基の 0.7 倍モル当量以上の 1,2-ジメチルイミダゾール及び／又は 1-メチル-2-エチルイミダゾールとを反応させた後、混合物から分離取得してなる粉末状の水溶性ポリイミド前駆体、前記の水溶性ポリイミド前駆体を水に溶解してなるポリイミド前駆体溶液、前記の水溶性ポリイミド前駆体を水に溶解するポリイミド前駆体溶液の製法、及びポリイミド前駆体の有機溶媒溶液を加熱イミド化してなるポリイミドと同等程度の耐熱性を有するポリイミド。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 2 7 7 8 0
受付番号	5 0 1 0 0 1 5 4 7 1 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 3 年 2 月 6 日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成13年 2月 5日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 2 0 6 ]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名 宇部興産株式会社